



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 139**

51 Int. Cl.:  
**B01J 23/89** (2006.01)  
**C02F 1/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **02740773 .3**  
86 Fecha de presentación : **14.06.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1466664**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2004**

54 Título: **Un catalizador bimetálico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos.**

30 Prioridad: **15.06.2001 ES 200101471 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73 Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad Politécnica de Valencia**

72 Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;  
Palomares Gimeno, Antonio y  
Prato Moreno, José Gregorio**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de un catalizador bimetalico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo del uso de catalizadores, particularmente al de los catalizadores bimetalicos, en la depuración de aguas naturales por eliminación catalítica de nitratos y nitritos presentes.

10 **Estado de la técnica anterior a la invención**

La contaminación de aguas naturales por nitratos es uno de los problemas más importantes que han surgido en los últimos años en prácticamente todos los países del mundo. El aumento de la concentración de nitratos en agua está directamente relacionado con el uso masivo de fertilizantes en agricultura y con los residuos generados por granjas de animales, lo que ha producido un importante problema de contaminación en aguas naturales.

Los nitratos son iones estables altamente solubles en agua, que se pueden eliminar por tratamientos físico/químicos tales como intercambio iónico, osmosis inversa y electrodialisis. Sin embargo, estas técnicas acaban generando una solución concentrada de estos iones, y por lo tanto es necesario emplear otras técnicas que son más respetuosas con el medio ambiente [A. Kapoor y T. Viraraghavan, J. Environ. Eng., 123 (4), 371 (1997)].

Otra posibilidad de eliminar nitratos de las aguas consiste en el uso de tratamientos biológicos. Sin embargo, estas técnicas no se pueden aplicar para aguas naturales ya que podrían ocasionar una contaminación bacteriológica de las mismas, generar residuos orgánicos y aumentar la demanda de cloro del agua depurada.

Todo esto ha llevado a la búsqueda de procesos que permitirían convertir directamente los nitratos en nitrógeno de una forma directa y económica, lo cual se podría conseguir mediante hidrogenación catalítica de nitratos en soluciones acuosas.

Las técnicas catalíticas convencionales pretenden reducir los iones nitrato presentes en el agua, empleando, por ejemplo, hidrógeno como un agente reductor sobre un catalizador sólido. El proceso de reducción se puede representar por la reacción global:



en la que los nitratos se convierten selectivamente en nitrógeno sin generar residuos sólidos o líquidos y operando a temperatura ambiente. Sin embargo, esta reacción pasa por una etapa intermedia, que es la formación de iones nitrito, que pueden dar lugar a una reacción secundaria que conduce a la formación de amoníaco, que es un producto indeseable en aguas naturales [Hörold, S., Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993); Pintar, A., Batista, J., Levec, J., Kajiuchi, T., Appl. Catal. B: Environ. 11, 81 (1996)].

Con respecto al catalizador, un estudio detallado de la reacción indica que los nitritos se pueden eliminar fácilmente con cualquier catalizador de hidrogenación, pero se necesita añadir un segundo co-catalizador para lograr la reducción de nitratos a nitritos [Hörold, S., Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993)]. El catalizador de hidrogenación que presenta mayor actividad para la reducción de nitritos sin generar amoníaco es Pd seguido de Pt y, a mayor distancia, Rh, Ir y Ru [Hörold, S., Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993)]. Esto lleva a que el paladio sea el metal principalmente usado. Sin embargo hay que considerar, como se ha dicho anteriormente, que para eliminar los nitratos se necesita añadir un segundo metal activo. Se han estudiado diferentes metales (Fe, Co, Pt, Ni, Ag y Cu) [Hörold, S., Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993); Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., Strauss, G., documento DE 3906781; U. Prüsse, M. Hälhein, J. Daum, K. D. Vorlop, Catal. Today, 55, 79 (2000); Pintar, A., Levec, J., documento SI 9500357], y se observó que los mejores resultados en la eliminación de nitratos formándose una cantidad mínima de amoníaco se consiguieron con un catalizador bimetalico de Pd-Cu de proporción 4:1, en el que el soporte se impregnó inicialmente con la fase cobre y sobre la que se añadió la fase de paladio [Batista, J., Pintar, A., Ceh, M., Catal. Letters 43, 79 (1997)].

Se han usado diversos tipos de soporte [Gasparovicova, D., Kralik, M., Hronec, M., Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 502 (1999); Lecloux, A. J., Cat. Today 53, 23 (1999)]: alúmina, sílice, polímeros aniónicos, etc., siendo los más adecuados los que presentan un mayor área de superficie específica y que tienen un diámetro y volumen de poro elevado, para disminuir los problemas de difusión.

En el documento EP-A-0359074 se han descrito soportes porosos seleccionados entre óxido de aluminio, óxido de silicio, silicatos de aluminio y carbono activo impregnado con un componente metálico para eliminar nitratos y nitritos de las aguas.

Más recientemente se ha descrito que otros metales soportados sobre alúmina, como Pd-Zn, Pd-Sn y Pd-In, también catalizan esta reacción, con una alta selectividad a la formación de nitrógeno, siendo el Pd-Sn el que da mejores resultados aunque disminuye el periodo de vida del catalizador [Berndt, H., Moeninnich, I., Luecke, B., Hahnlein, M.,

Vorlop, K. D., EuropaCat-3, Vol. 1, 38412; U. Prüsse, MN. Kroger, K. D. Vorlop, Chem. Ing. Technik 69, 93 (1997)]. Otros sistemas estudiados consisten en catalizadores Pd-Cu preparados por impregnación de soportes de circonio o titanio, presentando el sistema Pd-Cu-TiO<sub>2</sub> la mayor actividad y generando [Centi, G., Modafferi, V., Perathoner, S., European Research Conference: Natural waters and water technology. Catalytic Science and Technology for water, octubre 1998] una menor concentración de nitritos.

Se han descrito soportes de hidrotalcita en diferentes catalizadores para diferentes reacciones, por ejemplo, deshidrogenación (documento WO-00/38832, documento WO-99/46039), preparación de compuestos aromáticos (documento EP-0476489) pero nunca para eliminar nitratos de agua como se describe en la presente invención.

Finalmente, otra posibilidad descrita es el uso de ácido fórmico como un agente reductor, ya que los iones formiato generados actuarían como un tampón [U. Prüsse, MN. Kröger, K. D. Vorlop, Chem. Ing. Technik 69, 87 (1997)], con lo que no sería necesario un control del pH. Habría además una mayor concentración local de hidrógeno sobre los centros activos, formada por la descomposición del ácido fórmico y se generaría un ambiente ácido, lo que mejoraría la selectividad y el rendimiento de la reacción. Sin embargo tiene el inconveniente de que se necesitaría un control muy estricto de las aguas para evitar una contaminación por ácido fórmico, lo que puede ser mucho más peligroso.

### Descripción de la invención

La presente invención pretende superar los inconvenientes de los tratamientos convencionales de aguas que contienen nitratos mediante un catalizador para la reducción de nitratos en aguas en el que se ha observado de forma sorprendente que un soporte con una estructura de Mg/Al y especialmente con una estructura de hidrotalcita en la formulación del catalizador global produce un catalizador que es muy activo, selectivo y estable.

Así, la presente invención se refiere al uso de un catalizador bimetálico en un proceso para eliminar nitratos en fase líquida, preferiblemente para el tratamiento de aguas que contienen nitratos, que comprende un soporte y al menos un metal noble y al menos un metal no noble, teniendo el catalizador, en forma elemental y anhidra, una composición correspondiente a la fórmula:



en la que

X es al menos un metal noble, seleccionado preferiblemente entre Pd, Pt, Ru, Ir y Rh;

Y es al menos un metal no noble, seleccionado preferiblemente Cu, Sn, Zn, In, Ni, Ag, Fe o Co;

Mg es magnesio;

Al es aluminio.

En el catalizador de acuerdo con la invención, Mg y Al preferiblemente forman una estructura de hidrotalcita.

De acuerdo con la invención, los metales pueden haberse incorporado a la estructura de hidrotalcita por impregnación o durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

Asimismo, el o los metales no nobles pueden haberse incorporado a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita, en cuyo caso el o los metales nobles se han incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

En una realización del soporte, Mg y Al están presentes en forma de óxidos de aluminio y magnesio obtenidos a partir de un precursor de hidrotalcita por calcinación en aire a temperaturas entre 350 y 800°C, durante un periodo entre 1 y 20 horas. De acuerdo con esta realización, al menos un metal noble y al menos un metal no noble se pueden haber incorporado a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita. En otra realización del soporte, el o los metales no nobles se han incorporado en la estructura del precursor durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita para formar óxidos de Mg/Al/metal no noble, en cuyo caso el o los metales nobles se han incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

El uso del catalizador de la presente invención es para procesos de tratamientos de aguas en los que los nitratos se eliminan en fase líquida, y que consisten en reducir los nitratos a nitrógeno empleando un agente reductor, tal como puede ser, por ejemplo, hidrógeno, ácido fórmico, hidrocarburos y combinaciones de los mismos.

La hidrotalcita consiste en una estructura laminar que se puede considerar que deriva de la de brucita, Mg(OH)<sub>2</sub>, en la que algunos de los átomos de magnesio coordinados octaédricamente por grupos OH y que forman una lámina bidimensional infinita han sido sustituidos con metales trivalentes (en este caso Al<sup>3+</sup>), generando de este modo un exceso de carga positiva en la lámina que se tiene que compensar con aniones (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> normalmente) que se sitúan en el espacio interlaminar. Las láminas se apilan unas sobre otras, dando lugar a una estructura laminar de estos compuestos.

## ES 2 294 139 T3

La hidrotalcita puede prepararse, por ejemplo, por coprecipitación de una solución que contiene los metales adecuados en forma de sales solubles, preferiblemente nitrato de aluminio y nitrato de magnesio, con una solución alcalina formada por una mezcla de hidróxidos y carbonatos alcalinos, preferiblemente NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en concentración suficiente para lograr la precipitación total de los metales de la primera solución.

Las dos soluciones se mezclan vigorosamente. Los geles resultantes se envejecen entre 3 y 20 horas a una temperatura entre 20 y 250°C.

Después del envejecimiento, los productos se filtran y lavan hasta que el filtrado tenga un pH entre 6,8 y 7,5. Finalmente el producto se calcina a una temperatura superior a 300°C.

Otros procedimientos diferentes para la preparación de hidrotalcita se han publicado en la bibliografía [Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., Catal. Today, 11 173 (1991); Miyata, S., Clays Clay Miner., 28, 50 (1980); Allmann, R., Jepsen, H. P., Neues Jahrb. Min., Monatsch., 544 (1969); Reichle, W. T., Chemtech, enero 58 (1986)].

Sobre una base de hidrotalcita se impregna el metal noble, preferiblemente Pd, Pt, Ru, Ir o Rh y el metal no noble, preferiblemente Cu, Sn, Zn, In, Ni, Fe, Ag o Co. Estos metales se incorporan por impregnación a una temperatura entre 10 y 100°C, y preferiblemente entre 15 y 80°C, sobre la hidrotalcita a partir de una solución acuosa de una sal soluble, que al ser calcinada produce el óxido correspondiente sobre la hidrotalcita. El porcentaje de óxido de metal noble con respecto a la mezcla obtenida se encuentra entre el 0,1 y el 30% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 15% en peso. El porcentaje de metal no noble preferido se sitúa en el intervalo del 0,05% al 10% en peso.

Uno o dos metales también se pueden incorporar a la hidrotalcita añadiendo una sal soluble del metal a la solución que contenía las sales de Mg y Al durante la etapa de síntesis. En este caso las concentraciones se ajustan para obtener las proporciones deseadas de metales en el catalizador final. Así, por ejemplo, si se quiere incorporar cobre a la estructura de la hidrotalcita, se añade a la solución de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio la cantidad necesaria de un compuesto de cobre, como, por ejemplo, nitrato de cobre, para obtener la cantidad de cobre que se desea en el producto final.

En el caso de que los componentes metálicos se depositen por impregnación, se puede utilizar como soporte la hidrotalcita sintetizada, o preferiblemente, la hidrotalcita sintetizada a una temperatura entre 350 y 800°C durante un periodo entre 1 y 20 horas, o más preferiblemente, la hidrotalcita calcinada entre 400 y 600°C durante un periodo entre 1 y 12 horas. La calcinación se realiza en presencia de aire y preferiblemente en ausencia de CO<sub>2</sub>.

Cuando uno de los componentes metálicos se incorpora durante la etapa de síntesis, el segundo metal se puede incorporar por impregnación sobre la estructura de hidrotalcita o preferiblemente sobre la estructura resultante de calcinar la hidrotalcita de síntesis de acuerdo con las condiciones de calcinación que se han descrito anteriormente.

En el caso de que todos los componentes metálicos se introdujeran durante la etapa de síntesis, el material resultante se puede usar como un catalizador o preferiblemente calcinarse de acuerdo con las condiciones que se han descrito anteriormente antes del uso como un catalizador.

El material es adecuado para el tratamiento de aguas que contienen nitratos y nitritos, en particular para eliminar nitratos presentes en aguas naturales. El catalizador, en presencia de un agente reductor, preferiblemente hidrógeno o una fuente de hidrógeno, como por ejemplo, hidrocarburos disueltos en nitrógeno, reduce los nitratos a nitrógeno, formando una cantidad mínima de amoníaco.

### Ejemplos

A continuación se describen algunos ejemplos de realización de la invención. En algunos de los ejemplos se hará referencia a los dibujos que forman parte integrante de esta memoria descriptiva, y en los que

la figura 1 muestra la concentración de nitratos frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, de acuerdo con las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4;

la figura 2 muestra la concentración de nitritos frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, de acuerdo con las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4;

la figura 3 muestra la concentración de amonio frente a tiempo de reacción en los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, de acuerdo con las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 4.

#### Ejemplo 1

*Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita con proporción Mg:Al = 3:1*

Se preparan 850 ml de una solución acuosa (A) de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1,125 M en Mg(II) y 0,375 M en Al (III) y una solución acuosa (B): 3,375 M de NaOH y 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ambas soluciones se mezclan mientras que se agitan vigorosamente y se mantiene el pH en 13.

## ES 2 294 139 T3

A continuación se deja envejecer el precipitado durante 18 h a 80°C y se filtra y se lava hasta que el pH de las aguas de lavado es de 7. La muestra obtenida se calcina a 750°C, siendo el área BET de 178 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Una vez obtenida la hidrotalcita con proporción Mg:Al = 3: 1 que se va a usar como soporte, se impregna a volumen de poro la cantidad de cobre necesaria para obtener un 1,5% en peso de cobre. Después, el material impregnado se seca y calcina a 500°C. Después se impregna a volumen de poro la cantidad de paladio necesaria para obtener un 5% en peso de paladio. Después se seca y calcina a 500°C.

### Ejemplo 2

*Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita con proporción Mg:Al = 4:1*

Siguiendo el mismo procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1, se prepara un catalizador a partir de una solución (A): 1,2 M en Mg(II) y 0,3 M en Al(III) y una solución (B) acuosa: 3,33 M de NaOH y 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Después de envejecer, filtrar, lavar y calcinar de la forma descrita en el ejemplo 1 se obtiene un material con un área superficial de 165 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Una vez obtenida la hidrotalcita con proporción Mg:Al 4:1 que se va a usar como soporte, se procede como se ha descrito en el ejemplo 1 para conseguir sobre este soporte un 5% de Pd y un 1,5% de Cu.

### Ejemplo 3

*Preparación de una muestra de catalizador Pd/Cu soportado sobre una hidrotalcita con proporción Mg:Al:Cu = 2,4:1:0,034*

Se preparan 850 ml de una solución acuosa (A) de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1,05 M en Mg(II), 0,435 M en Al (III) y 0,015 en Cu(II) y una solución acuosa (B): 3,435 M de NaOH y 1 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ambas soluciones se mezclan mientras que se agitan vigorosamente y se mantiene el pH en 13.

A continuación se deja envejecer el precipitado durante 18 h a 80°C y se filtra y se lava hasta que el pH de las aguas de lavado es 7. La muestra obtenida se calcina a 750°C, siendo el área BET de 170 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y siendo el contenido de cobre un 1,5% en peso.

Una vez obtenida la hidrotalcita Mg:Al:Cu se impregna a volumen de poro con la cantidad de paladio necesaria para obtener un 5% en peso de paladio. El material impregnado se seca y calcina a 500°C.

### Ejemplo 4

*Uso del catalizador del ejemplo 1 para eliminar nitratos*

El catalizador del ejemplo 1 se usa para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos. El material primero se reduce en un flujo de hidrógeno a 500°C durante 2 horas y después se hidrogena en la fase líquida durante 60 minutos a temperatura ambiente. En este ejemplo se usan 0,8 g de catalizador para intentar eliminar los nitratos presentes en 600 ml de una solución con una concentración de nitratos de 90 mg/l. La reacción se deja transcurrir durante 2 horas y en las figuras 1, 2 y 3 se puede observar la evolución de la concentración de nitratos, nitritos y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durante la reacción.

### Ejemplo 5

*Uso del catalizador del ejemplo 2 para eliminar nitratos*

El catalizador del ejemplo 2 se usa para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos, siguiendo el mismo proceso que el descrito en el ejemplo 4 y observándose los resultados mostrados en las Figuras 1, 2 y 3.

### Ejemplo 6

*Uso del catalizador del ejemplo 3 para eliminar nitratos*

El catalizador del ejemplo 3 se usa para evaluar su capacidad de eliminación de nitratos siguiendo el mismo proceso que el descrito en el ejemplo 4 y observándose los resultados mostrados en las Figuras 1, 2 y 3.

# REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador que comprende un soporte y al menos un metal noble y al menos un metal no noble, teniendo el catalizador, en forma elemental y anhidra, una composición correspondiente a la fórmula



en la que

X es al menos un metal noble;

Y es al menos un metal no noble;

Mg es magnesio;

Al es aluminio;

en un proceso para eliminar nitratos en fase líquida.

2. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque Mg y Al forman una estructura de hidrotalcita.

3. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el metal noble se selecciona entre Pd, Pt, Ru, Ir y Rh.

4. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 ó 3, **caracterizado** porque el metal noble está presente en forma de óxido de metal noble, en una proporción, referida al peso total del catalizador, del 0,1 al 30% en peso, preferiblemente del 0,5 al 15% en peso.

5. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, 3 ó 4, **caracterizado** porque el metal noble es Pd.

6. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el metal no noble se selecciona entre Cu, Sn, Zn, In, Ni, Ag, Fe o Co.

7. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 ó 6, **caracterizado** porque el metal no noble está presente en forma de óxido de metal no noble, en una proporción, referida al peso total del catalizador, del 0,5 al 10% en peso.

8. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, 6 ó 7, **caracterizado** porque el metal no noble es Cu.

9. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque los metales se incorporan a la estructura de hidrotalcita por impregnación.

10. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque los metales se han incorporado a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

11. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque al menos un metal no noble se ha incorporado a la estructura de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita, y porque al menos un metal noble se ha incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

12. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque Mg y Al están presentes en forma de óxidos de aluminio y magnesio obtenidos a partir de un precursor de hidrotalcita por calcinación en aire a temperaturas entre 350 y 800°C, durante un periodo entre 1 y 20 horas.

13. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque al menos un metal noble y al menos un metal no noble se han incorporado a la estructura del precursor de hidrotalcita durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

14. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque se han incorporado uno o varios metales no nobles a la estructura del precursor durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita para formar óxidos de Mg/Al/metal no noble, y porque al menos un metal noble se ha incorporado por impregnación en una etapa posterior a la etapa de síntesis.

15. Uso de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque comprende reducir los nitratos a nitrógeno usando un agente reductor.

16. Uso de un catalizador de acuerdo la reivindicación 15, **caracterizado** porque el agente reductor se selecciona entre hidrógeno, ácido fórmico, hidrocarburos y combinaciones de los mismos.







